

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-345006

(43)Date of publication of application : 12.12.2000

(51)Int.CI.

C08L 63/00
C08G 59/14
C08J 3/12
C08J 5/24
C08K 9/00

(21)Application number : 11-157669

(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 04.06.1999

(72)Inventor : MURAKAWA KIDO
TOZAKI EIZO

(54) FLAME RETARDED PREPREG AND LAMINATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a prepreg and a laminate thereof which do not require an org. solvent and have good heat resistance and flame retardance.

SOLUTION: This prepreg is prepnd. by including, on at least one of the surfaces of a fiber sheet substrate, (a) an epoxy resin, (b) an epoxy resin curing agent and (c) an epoxy resin powdery compsn. comprising a coated-type phosphorus compd. surface-treated with a coupling agent. This prepreg is used for preparing a laminate or a copper-clad laminate. Each of the components in the epoxy resin powdery compsn. substantially has a form of powder. It is preferable that the compsn. is obtd. by subjecting them to a mechanochemical reaction by supplying a mechanical energy or it is obtd. as a powder by subjecting them to kneading with heating or melt mixing followed by pulverizing.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-345006

(P2000-345006A)

(43)公開日 平成12年12月12日 (2000.12.12)

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード(参考) |
|--------------------------|----------------|---------------------|--------------------------------------|
| C 08 L 63/00 | | C 08 L 63/00 | C 4 F 0 7 0 |
| C 08 G 59/14 | | C 08 G 59/14 | 4 F 0 7 2 |
| C 08 J 3/12 5/24 | C F C C F C | C 08 J 3/12 5/24 | C F C A 4 J 0 0 2 C F C 4 J 0 3 6 |
| C 08 K 9/00 | | C 08 K 9/00 | |

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全8頁)

(21)出願番号 特願平11-157669

(71)出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(22)出願日 平成11年6月4日(1999.6.4)

(72)発明者 村川 喜堂

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ベークライト株式会社内

(72)発明者 東崎 榮造

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ベークライト株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 難燃性プリプレグ及び積層板

(57)【要約】

【課題】 有機溶剤を使用しないで、良好な耐熱性、難燃性を有するプリプレグ及び積層板を得ること。

【解決手段】 (a)エポキシ樹脂、(b)エポキシ樹脂硬化剤、及び(c)カップリング剤で表面処理した被覆型リン化合物を含有する粉末状のエポキシ樹脂組成物を、シート状繊維基材の少なくとも片面に存在させてなることを特徴とするプリプレグ及びこのプリプレグを用いて得られた積層板又は銅張積層板であり、粉末状エポキシ樹脂組成物は、各成分が実質的に粉末状であり、これらに機械的エネルギーを与えてメカノケミカルな反応させたものであるか、または、各成分を加熱混練ないし溶融混合し、微粉碎した粉末状物であることが好ましい。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) エポキシ樹脂、(b) エポキシ樹脂硬化剤、及び(c) カップリング剤で表面処理した被覆型リン化合物を含有する粉末状のエポキシ樹脂組成物を、シート状繊維基材の少なくとも片面に存在させてなることを特徴とするプリプレグ。

【請求項2】 粉末状エポキシ樹脂組成物は、各成分が実質的に粉末状であり、これらに機械的エネルギーを与えてメカノケミカルな反応させたものである請求項1記載のプリプレグ。

【請求項3】 粉末状エポキシ樹脂組成物は、各成分を加熱混練ないし溶融混合し、微粉碎した粉末状物である請求項1又は2記載のプリプレグ。

【請求項4】 請求項1、2又は3記載のプリプレグを、1枚又は複数枚重ね合わせ、加熱加圧してなることを特徴とする積層板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ハロゲン系難燃剤を使用しなくても優れた難燃性を有し特に電気機器、電子機器、通信機器等に使用される印刷回路板用として好適なプリプレグ及び積層板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 プリント回路板については小型化、高機能化の要求が強くなる反面、価格競争が激しく、特にプリント回路板に用いられる多層積層板やガラス布基材エポキシ樹脂積層板、あるいはガラス不織布を中間層基材としガラス織布を表面層基材とした積層板は、いずれも価格の低減が大きな課題となっている。従来これらに用いられるプリプレグや積層板の製造工程では、多量の溶剤が用いられてきた。これは、樹脂ワニスの調製が容易で、基材への樹脂の塗布・含浸が均一で容易なためである。この溶剤は塗布後の乾燥工程で蒸発して製品中に存在せず、多くは、燃焼装置等で処理され、あるいはそのまま大気中に放出されてきた。この為地球温暖化や大気汚染の一因となることが指摘されるようになってきた。一方では、溶剤使用量の削減が種々検討されているが、基材への樹脂塗布・含浸などの製造上の問題からこの削減は困難であった。

【0003】 溶剤を使用しないプリプレグ及び積層板の製造のために、低融点の樹脂や液状の樹脂を加熱混練して均一化して基材へ塗布する研究が以前からなされている（例えば、特開平9-263647号公報）。しかしながら、このような方法では、均一混合が十分に出来ない、連続生産時加熱温度の低下による設備への樹脂固結、加熱中の熱硬化性樹脂のゲル化、これによる設備の掃除等の問題があり、連続的な生産が困難であった。一方粉末状樹脂をそのまま塗布する方法も提案されている（例えば、特開昭50-143870号公報）が、均一な混合及び塗布が困難であり、部分的な硬化が生じた

2

り、基材への含浸が不十分であるなどの問題があり、実用化には至っていない。

【0004】 また、エポキシ樹脂等に代表される熱硬化性樹脂は、火災に対する安全性を確保するため難燃性が付与されている場合が多い。これらの樹脂の難燃化は従来臭素化エポキシ樹脂等のハロゲン含有化合物を用いることが一般的であった。これらのハロゲン含有化合物は高度な難燃性を有するが、芳香族臭素化合物は熱分解すると腐食性の臭素、臭化水素を分離するだけでなく、酸素存在下で分解した場合に毒性の高いポリブロムジベンゾフラン及びポリジプロモベンゾオキシンを形成する可能性がある。この様な理由から臭素含有難燃剤に代わる難燃剤としてリン化合物、窒素化合物及び無機系難燃剤が検討されている。

【0005】 例えば、表面を熱硬化性樹脂等で被覆した粉末状のリン化合物を難燃剤として添加することで、耐水性等の特性が向上するが、被覆樹脂とエポキシ樹脂との相容性が低いために界面での十分な密着性が得られず、一般的に耐熱性等の低下が見られる。また被覆型リン化合物を含有する樹脂組成物を粉末状のまま塗布する方法では、粉末の流動性や凝集性により均一な塗布が困難な場合がある。一般的に粉末粒子の粒径が小さい程その傾向が強く、平均粒径25μm以下では均一塗布することができない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、従来製造が困難であった無溶剤樹脂の使用によるプリプレグ、あるいは積層板を得んとして研究した結果、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、カップリング剤で表面処理した被覆型リン化合物を必須成分とする粉末状のエポキシ樹脂組成物を使用することにより基材への塗布性、含浸性、硬化性、耐熱性及び難燃性が従来の溶剤を使用した場合と同等になるとの知見を得、更にこの知見に基づき種々研究を進めて本発明を完成するに至ったものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、(a) エポキシ樹脂、(b) エポキシ樹脂硬化剤及び(c) カップリング剤で表面処理した被覆型リン化合物を必須成分とする粉末状のエポキシ樹脂組成物を、シート状繊維基材の少なくとも片面に存在させてなることを特徴とするプリプレグであり、好ましくはこの粉末状エポキシ樹脂組成物が、各成分が実質的に粉末状であり、これらに機械的エネルギーを与えてメカノケミカルな反応させたものであるプリプレグ、あるいは各成分を加熱混練ないし溶融混合し、微粉碎した粉末状物であるプリプレグであり、さらには、かかるプリプレグを、1枚又は複数枚重ね合わせ、加熱加圧してなることを特徴とする積層板に関するものである。

【0008】 エポキシ樹脂(a)は、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するものであり、ビスフェノールA

型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂、グリシジルアミン系エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂などを挙げることができる。特にフェノールノボラック型エポキシ樹脂及びクレゾールノボラック型エポキシ樹脂は耐熱性が高く、またベンゼン環含有率が高いため、熱分解すると炭化されやすい。このためビスフェノールA型エポキシ樹脂に比べて難燃性が高い特徴を持つため好ましい。これらの1種若しくは2種以上の混合物も使用できる。エポキシ樹脂は常温で固形であるものが組成物の粉末化のために好ましく、融点が50～130℃の範囲にあるものがより好ましい。

【0009】エポキシ樹脂硬化剤(b)としては、フェノール樹脂、アミノ基を有する化合物等を挙げができる。フェノール樹脂としては、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、パラキシリレン変性フェノール樹脂、メタキシリレン・パラキシリレン変性フェノール樹脂、テルペン変性フェノール樹脂、ジクロペンタジエン変性フェノール樹脂、フェノールアラルキル樹脂、ナフタレンアラルキル樹脂などがあり、特にフェノールアラルキル樹脂及びナフタレンアラルキル樹脂は、吸水率が低くかつ難燃性が高い特徴を持つので好ましい。また、これらのフェノール樹脂は、1種若しくは2種以上の混合物を使用でき常温で固形状のものである。融点は、通常50～130℃の範囲に有れば良い。アミノ基を有するエポキシ樹脂硬化剤は難燃助剤的に窒素源として期待でき、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどの直鎖脂肪族ジアミン、メタフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミン、パラキシリレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルプロパン、ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジフェニルスルフォン、ジアミノジシクロヘキサン、ビス(4-アミノフェニル)フェニルメタン、1、5-ジアミノナフタレン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンナフタレン、1、1-ビス(4-アミノフェニル)シクロヘキサン、ジシアンジアミドなどが例示されるが、特にこれらに限定されるものではない。耐熱性、硬化性等の点で、特に好ましくは、ジアミノジフェニルメタン、ジシアンジアミドである。また、これらのうち何種類かを併用することができる。

【0010】カップリング剤で表面処理した被覆型リン化合物(c)について説明する。被覆型リン化合物とは、表面を熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂等で被覆したリン化合物であり、リン化合物としては、融点の高いポリリン酸塩、特にポリリン酸塩としてはポリリン酸アンモニウム、ポリリン酸アミドなどのポリリン酸塩や、リン酸メラミン等、分子中にリンと窒素を共に含有するよ

うなリン化合物が好ましく使用される。この他に、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシリルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシリニルジフェニルホスフェート、2-エチルヘキシリルジフェニルホスフェート、トリス(2、6-ジメチルフェニル)ホスフェート、レゾルシンジフェニルホスフェート等のリン酸エステル及びそれらの縮合物を用いることもできる。

【0011】リン化合物の中で、粉末状のリン化合物の表面を樹脂膜で被覆したものは、極めて安定で耐薬品性、耐水性が優れている。また、低融点のものや、水溶性のリン化合物についても表面を熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂等で被覆することにより、積層板特性を低下させることができないので、十分実用に供することができる。

【0012】被覆型リン化合物のカップリング処理方法について説明する。被覆型リン化合物100重量部に対して、カップリング剤0.01～5重量部を、直接あるいは有機溶剤又は水で希釈したものを添加しヘンシェルミキサー等で攪拌混合することで得られる。この場合必要に応じて熱をかけて攪拌しても良い。また樹脂等他の成分と被覆型リン化合物の混合物に対して添加することもできる。

【0013】被覆型リン化合物の表面処理に使用するカップリング剤としては、アミノ系、エポキシ系のシラン化合物が主に好ましいが、その他のシランカップリング剤、チタン系カップリング剤など、他のカップリング剤を使用することもできる。

【0014】被覆型リン化合物をカップリング剤で表面処理することにより粉末状樹脂組成物の流動性が向上し基材への均一塗布が可能となる。これは被覆型リン化合物がカップリング剤により表面改質され、これにより自己凝集性が著しく低下するためと考えられる。凝集性の低下は分散性の向上でもあり、被覆型リン化合物の均一分散により耐燃性向上の効果も発揮される。更には、カップリング剤処理により銅箔や樹脂と無機フィラーの密着性が向上するため、耐熱性や低吸湿性等の特性を付与することができる。被覆型リン化合物の平均粒径は、カップリング剤処理による流動性向上効果を有効に発揮させるためには、200μm以下、更には100μm以下、特に50μm以下が好ましい。

【0015】本発明において、エポキシ樹脂、フェノール樹脂及びカップリング剤で表面処理した被覆型リン化合物を必須成分として含有するが、本発明の目的に反しない範囲に於いて、その他の硬化剤、硬化促進剤、その他の成分を添加してもかまわない。

【0016】各成分の配合割合について説明する。

(b) 成分のフェノール樹脂は(a)成分のエポキシ樹

脂100重量部に対して20~60重量部である。20重量部未満である場合、樹脂の硬化が不十分となり、60重量部を越えると未反応のフェノール樹脂の影響により耐熱性が低下する可能性があり好ましくない。(c)成分のカップリング剤で表面処理した被覆型リン化合物は(a)及び(b)の合計100重量部に対してリンとして0.5~4重量部である。0.5重量部未満の場合、難燃性に対する効果が小さく、4重量部を越えると耐熱性を低下させるため好ましくない。

【0017】粉末状エポキシ樹脂組成物が、各成分が実質的に粉末状であり、これらに機械的エネルギーを与えてメカノケミカルな反応させたものである場合、配合量が少ない成分(例えば、組成物全体に対して20重量%以下)はその一部又は全部が液状でもよく、樹脂等との混合物に機械的エネルギーを与えた後に粉末化できれば使用可能である。

【0018】これらの粉体の粒径としては、通常1000μm以下であり、好ましくは0.1~500μmであり、更に好ましくは0.1~200μmである。これは、1000μmを越えると粒子重量に対しての表面積が小さくなり、エポキシ樹脂等各成分の互いの接点が少なくなり、均一分散が困難となるため、反応の目標比率とは異なった比率で反応したり、均一な反応が行われないおそれがある。

【0019】メカノケミカル反応による改質とは、「固体による固体の改質で、粉碎、磨碎、摩擦、接触による粒子の表面活性、表面電力を利用するものである。活性そのものが、結晶形の転移や歪みエネルギーの増大による溶解、熱分解速度の改質、あるいは機械的強度、磁気特性になる場合と、表面活性を他の物質との反応、付着に用いる場合がある。工学的には機械的衝撃エネルギーが利用され、摩擦、接触による電荷、あるいは磁気による付着、核物質への改質剤の埋め込み、溶融による皮膜の形成等、物理的改質のみならず化学的改質も行われる。」(「実用表面改質技術総覧」材料技術研究協会編、産業技術サービスセンター、1993.3.25発行、p786)ものである。本発明は、メカノケミカル反応による化学的改質を利用したものであるが、固体と液体が機械的エネルギーにより化学的に改質される場合をも含むものである。

【0020】メカノケミカル反応のために機械的エネルギーを与える粉体処理方法としては、ライカイ機、ヘンシェルミキサー、プラネットリーミキサー、ボールミル、媒体攪拌ミル、ジェットミル、オングミル、多段石臼型混練押出機等による混合乃至混練がある。この中でオングミル(ホソカワミクロン(株)製 メカノフュージョン方式等)、多段石臼型混練押出機((株)KCK製:メカノケミカルディスパーション方式等)、ジェットミル((株)奈良機械製作所製:ハイブリダイヤ方式等)、媒体攪拌ミル(三井鉱山(株)乾式連続微粉碎機ダイナ

ミックミル)による混合乃至混練が好ましく、特に、メカノケミカル反応を効率よく行うためには、多段石臼型混練押出機((株)KCK製:メカノケミカルディスパーション方式)が好ましい。

【0021】メカノケミカル反応を行うためには、熱硬化性樹脂の軟化点は、好ましくは50℃以上、より好ましくは70℃以上、さらに好ましくは80℃以上である。これは、上記処理時に粉体間あるいは粉体と処理装置との間で摩擦、粉碎、融合により20~50℃程度の熱が発生するため、この影響を最小限にとどめるためである。一方、軟化点が高すぎても有効なメカノケミカル反応が行われにくく、かつ、後の工程である樹脂組成物の基材への含浸が困難となるので、150℃以下、特に130℃以下の軟化点が好ましい。粉末状熱硬化性樹脂及び硬化剤等の各成分は、メカノケミカル反応のための粉体処理の前に、予め、上記粒径まで粉碎した後ヘンシェルミキサー等にてできるだけ均一に混合することが好ましい。

【0022】メカノケミカル反応された粉末状エポキシ樹脂組成物の粒径は、通常1000μm以下であり、好ましくは0.1~500μmであり、更に好ましくは0.1~200μmである。かかる粒径は、粉末組成物の散布ないし塗布時の流動性、及び加熱溶融時の流れや表面の滑らかさを改良すること、基材への樹脂の含浸性を改良すること、基材中の樹脂組成物の分布を安定化させること等のために適している。

【0023】粉末状エポキシ樹脂組成物が、各成分を加熱混練ないし溶融混合し、微粉碎した粉末状物である場合、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、カップリング剤で表面処理した被覆型リン化合物、その他必要により添加される添加剤とともに、加熱ロール等により加熱混練ないし溶融混合され、次いで、粉碎機により微粉碎される。通常、各成分は固形のものが使用されるが、エポキシ樹脂やフェノール樹脂は液状のものも使用可能である。

【0024】加熱混練ないし溶融混合するために装置は、加熱ロール、1軸又は2軸押出機、コニーダー等の加熱混練機、あるいはヘンシェルミキサー等の加熱装置の付いた攪拌容器、反応装置等があり、実用上は加熱ロール、1軸又は2軸押出機、ヘンシェルミキサーが好ましい。また、粉碎機は、加熱混練ないし溶融混合された樹脂組成物を微粉碎可能なものであればいかなるものでもよく、例えば、ハンマーミル、アトマイザー、ジェットミル等がある。

【0025】微粉碎された粉末状熱硬化性樹脂組成物の粒径は、通常1000μm以下であり、好ましくは0.1~500μmであり、更に好ましくは0.1~200μmである。かかる粒径は、粉末組成物の散布ないし塗布時の流動性、及び加熱溶融時の流れや表面の滑らかさを改良すること、基材への樹脂の含浸性を改良すること

と、基材中での樹脂組成物の分布を安定化させること等のために適している。

【0026】本発明に用いられる熱硬化性樹脂組成物には、必要により、メカノケミカル反応を起こさる前に、あるいは加熱混練ないし溶融混合する前に、予め無機充填材を添加することができる。無機充填材を加えると、難燃性、耐トラッキング性、耐熱性、熱膨張率の低下等の特性を付与することができる。かかる無機充填材としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、タルク、ウォラストナイト、アルミナ、シリカ、未焼成クレー、焼成クレー、硫酸バリウム等がある。これらの粒径も前記と同様である。また、ガラスクロスとの密着性を向上させるために、エポキシシラン、アミノシラン等のカップリング剤の添加してもよい。

【0027】以上のようにして得られた粉末状エポキシ樹脂組成物には、この流動特性を向上させるために微粉末添加剤を配合することが好ましい。微粉末添加剤を配合することにより、この粉末組成物を基材へ塗布・含浸する際、該粉末組成物の均一な散布ないし塗布を行うことができ、基材上での粉末組成物の均一な分布及び粉末組成物塗布面の平滑性を得ることができる。これにより基材への均一な塗布が可能となる。微粉末添加剤としては、無機系微粉末が望ましいが、有機系微粉末も用いることができる。また、微粉末添加剤は平均粒径で0.01～1 μmのものを用いるが、好ましくは0.01～0.1 μm（比表面積：50～500 m²/g程度）のものを用いる。平均粒径が1 μmを越えると比表面積が小さくなり単位重量当たりの粒子数が減少すること、及び、主成分である粉末状熱硬化性樹脂との粒径差が小さくなることにより、流動性向上のためのペアリング効果が十分に得られないおそれがある。粉体中のペアリング効果とは、比較的粒径の大きな粒子同士の接触点に微粒子を存在させることにより、粒径の大きな粒子の移動をより自由にし、粉末組成物全体としての流動性を向上させるものである。

【0028】微粉末添加剤の配合量は、粉末組成物全体に対して0.1～5重量%が好ましく、0.2～2.0重量%がより好ましい。0.1～5重量%の範囲において、積層板の特性を余り低下させることなく、粉末組成物の流動性を向上させることができ、0.2～2.0重量%の範囲でその効果が最もよく発揮される。微粉末添加剤を配合した粉末組成物の流動性を向上させるための処理方法としては、微粉末添加剤を均一に混合分散できる方法であればいずれの方法でも良く、このような処理方法としては、例えばヘンシェルミキサー、ライカイ機、プラネタリーミキサー、タンブラー、ボールミル等による混合が挙げられる。

【0029】粉末組成物は、散布ないし塗布等により基材の少なくとも表面に存在させる。この粉末組成物の量は、基材の繊維材質、性状、重量（単位面積当たり）に

より異なるが、通常、基材の重量の40～60%程度である。粉末組成物を基材に存在させる方法は、基材の上面から振りかける方法、静電塗装法、流動浸漬法、スプレーによる吹き付け法、ナイフコーティング、コンマコーティング等の各種コーティングによる塗布法等があり、特に限定されない。基材としては、ガラスクロス、ガラス不織布等のガラス繊維基材の他、紙、合成繊維等からなる織布や不織布、金属繊維、カーボン繊維、鉱物繊維等からなる織布、不織布、マット類等が挙げられ、これらの基材の原料繊維は単独又は混合して使用してもよい。

【0030】前記基材に粉末組成物を存在せしめるとき、基材の片面のみに粉末組成物を存在せしめてよいが、好ましくは、反り防止等の点から表裏のバランスをとるために基材の両面に粉末組成物を存在せしめるのが好ましい。この場合、まず基材の片面（上面）に散布ないし塗布等により粉末組成物を存在させ、次いで、加温して粉末組成物を基材に十分付着させる。さらに反対面にも粉末組成物を存在させる場合、基材を反転させ、基材の上面に同様に粉末組成物を存在させ、次いで、加温して粉末組成物を基材に十分付着させる。この加温温度は、粉末組成物の軟化点にもよるが、粉末組成物の存在する面（上面）では、通常、80～150℃であり、好ましくは100～140℃である。また、反対面（下面）では、通常、90～170℃であり、好ましくは110～150℃である。粉末組成物の存在する面（上面）からは加温しなくとも良く、加熱する場合でも、反対面（下面）をより高温に加温することが好ましい。

【0031】樹脂組成物を更に十分に含浸させ、必要により樹脂を半硬化の状態にするために、樹脂含浸基材を加熱してもよい。この加熱温度は、通常、100～200℃であり、好ましくは120～190℃であるが、樹脂組成物の流動性や硬化性より異なる場合がある。

【0032】基材の厚みが100 μm以下（ガラス基材では100 g/m²以下）と薄い場合、あるいは粉末組成物が容易に均一に溶融する場合、片面にのみに粉末組成物を存在せしめる方法でもよい。この場合も、通常、その後に加温及び又は加熱する工程を設ける。

【0033】以上のようにして得られたプリプレグは、この1枚又は複数枚を、必要により銅箔等の金属箔を重ね合わせ、通常の方法により加熱加圧して積層板又は金属箔積層板に成形される。本発明のプリプレグ及び積層板は、これらプリプレグあるいは積層板の性能を、従来のものと実質的に変えることなく、粉末樹脂組成物による製造が容易となり、無溶剤による省資源化、省エネルギー化及び大気汚染の低減化が図られ、さらに低コスト化をも達成することができる。

【0034】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。

【0035】〔実施例1〕（カップリング処理：乾式法）

平均粒子径 $10\mu\text{m}$ の変性メラミン被覆型ポリリン酸アンモニウム（チッソ（株）製テラージュC-60）100重量部に対してシランカップリング剤として3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン1重量部を添加してカップリング剤処理した被覆型ポリリン酸アンモニウムを得た。平均粒径 $150\mu\text{m}$ の粉末状エポキシ樹脂（大日本インキ化学工業（株）製クレゾールノボラック型エポキシ樹脂N-695、エポキシ当量213）100重量部、平均粒子径 $100\mu\text{m}$ の粉末状フェノールノボラック樹脂34.5重量部、前記カップリング剤処理された被覆型ポリリン酸アンモニウム11重量部及び平均粒径 $10\mu\text{m}$ の粉末状2-フェニル-4-メチルイミダゾール0.5重量部を予備混合し、次いで、多段石臼型混練押出機（（株）KCK製 メカノケミカルディスパージョンシステム KCK-80X2-V（6））を用い、回転数200 rpmにて1分間処理しメカノケミカル反応させ平均粒径 $150\mu\text{m}$ の粉末状樹脂組成物を得た。

【0036】更に、平均粒径 $0.05\mu\text{m}$ の微粉末シリカ（日本エロジル（株）製エロジル#200）1重量部の割合で添加し、ヘンシェルミキサーで回転数500 rpm、5分間混合処理した。この粉末組成物を $100\text{g}/\text{m}^2$ のガラスクロスの上面にナイフコーテーで樹脂重量が $60\text{g}/\text{m}^2$ になるように均一に塗布した。その後、下面側より 150°C のパネルヒーターにより約1分間加温した。次いで、ガラスクロスを上下反対にし、もう一方の面にナイフコーテーで樹脂重量が $60\text{g}/\text{m}^2$ になるように均一に塗布し、 170°C の熱風加熱機で1分間加熱してプリプレグを得た。このプリプレグを2枚重ね合わせ、さらにその上下に厚さ $18\mu\text{m}$ の銅箔を重ね合わせ、温度 165°C 、圧力 $40\text{k}\text{g}/\text{cm}^2$ で90分間加熱加压成形して、厚さ 0.22mm の銅張積層板を作製した。

【0037】〔実施例2〕（カップリング処理：インテグラルブレンド法）

平均粒径 $150\mu\text{m}$ の粉末状エポキシ樹脂（大日本インキ化学工業（株）製クレゾールノボラック型エポキシ樹脂N-695、エポキシ当量213）100重量部、平均粒子径 $100\mu\text{m}$ の粉末状フェノールノボラック樹脂34.5重量部、及び平均粒径 $10\mu\text{m}$ の変性メラミン被覆型ポリリン酸アンモニウム（チッソ（株）製テラージュC-60）11重量部の混合物に3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン1重量部を直接添加して予備混合した。次いで、実施例1と同様に処理しメカノケミカル反応させ平均粒径 $150\mu\text{m}$ の粉末状樹脂組成物を得た。更に平均粒径 $0.05\mu\text{m}$ の微粉末シリカ（日本エロジル（株）製エロジル#200）1重量部の割合で添加し、ヘンシェルミキサーで回転数500 rpm、

5分間混合処理した。得られた粉末組成物を $210\text{g}/\text{m}^2$ のガラスクロスの片面にナイフコーテーで樹脂重量が $90\text{g}/\text{m}^2$ になるように均一に塗布した。その後、下面側より 120°C の熱風加熱機により約1分間加温した。次いで、ガラスクロスを上下反対にし、もう一方の面にナイフコーテーで樹脂重量が $90\text{g}/\text{m}^2$ になるように均一に塗布し、 170°C の熱風加熱機で1分間加熱してプリプレグを得た。このプリプレグ1枚を用い、実施例1と同様にして、厚さ 0.22mm の銅張積層板を作製した。

【0038】〔実施例3〕（カップリング処理：乾式法）

平均粒子径 $10\mu\text{m}$ の変性メラミン被覆型ポリリン酸アンモニウム（チッソ（株）製テラージュC-60）100重量部に対してシランカップリング剤として3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン1重量部を添加してカップリング剤処理した被覆型ポリリン酸アンモニウムを得た。粉末状エポキシ樹脂（大日本インキ化学工業（株）製クレゾールノボラック型エポキシ樹脂N-695、エポキシ当量213）100重量部、粉末状フェノールノボラック樹脂34.5重量部、前記カップリング処理被覆型ポリリン酸アミド18重量部及び粉末状2-フェニル-4-メチルイミダゾール0.5重量部を予備混合し、次いで、直径12インチの2本ロールを用い、高速側回転数200 rpm、高速側ロール温度 60°C 、低速側ロール温度 30°C 、回転比1.5:1にて30回処理した後、シート状で取りだし冷風にて冷却後、微粉碎機にて粉碎して平均粒径 $150\mu\text{m}$ の粉末状樹脂組成物を得た。この粉末組成物を用い、実施例1と同様にしてプリプレグを得、さらに、このプリプレグを用い、実施例1と同様にして厚さ 0.22mm の銅張積層板を作製した。

【0039】〔実施例4〕（カップリング処理：湿式法）

平均粒径 $10\mu\text{m}$ の変性メラミン被覆型ポリリン酸アンモニウム（チッソ（株）製テラージュC-60）100重量部を3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン2.5重量部を水に溶かした水溶液に分散させ攪拌した後沈降分離することによりカップリング剤処理された被覆型ポリリン酸アンモニウムを得た。粉末状エポキシ樹脂（大日本インキ化学工業（株）製クレゾールノボラック型エポキシ樹脂N-695、エポキシ当量213）100重量部、粉末状フェノールノボラック樹脂34.5重量部、前記カップリング処理被覆型ポリリン酸アミド11重量部及び粉末状2-フェニル-4-メチルイミダゾール0.5重量部を予備混合し、次いで、実施例3と同様にロール混練し粉碎して平均粒径 $150\mu\text{m}$ の粉末状樹脂組成物を得た。更に、平均粒径 $0.05\mu\text{m}$ の微粉末シリカ（日本エロジル（株）製エロジル#200）1重量部の割合で添加し、ヘンシェルミキサーで回転数

500 rpm、5分間混合処理した。この粉末状組成物を用いて実施例1と同様にしてプリプレグを得、次いで、このプリプレグを用い厚さ0.22mmの銅張積層板を作製した。

【0040】(比較例1) (カップリング処理なし)
 平均粒径150μmの粉末状エポキシ樹脂(大日本インキ化学工業(株)製クレゾールノボラック型エポキシ樹脂N-695、エポキシ当量213)100重量部、平均粒子径100μmの粉末状フェノールノボラック樹脂34.5重量部、平均粒子径10μmの粉末状被覆型ポリリン酸アンモニウム11重量部及び平均粒径10μmの粉末状2-フェニル-4-メチルイミダゾール0.5重量部を予備混合し、次いで、多段石臼型混練押し出し機((株)KCK製 メカノケミカルディスパージョンシステム KCK-80X2-V(6))を用い、回転数200rpmにて1分間処理しメカノケミカル反応させ平均粒径150μmの粉末状樹脂組成物を得た。この粉末状樹脂組成物を用い実施例1と同様にしてプリプレグを得た。このプリプレグを2枚重ね合わせ、さらにその上下に厚さ18μmの銅箔を重ね合わせ、温度165℃、圧力40kg/cm²で90分間加熱加圧成形して、厚さ0.22mmの銅張積層板を作製した。

【0041】(比較例2) (従来の含浸法)

エポキシ樹脂(大日本インキ化学工業(株)製クレゾールノボラック型エポキシ樹脂N-695、エポキシ当量213)100重量部、フェノールノボラック樹脂34.5重量部、平均粒子径10μmの粉末状被覆型ポリリン酸アンモニウム11重量部、及び2-フェニル-4-メチルイミダゾール0.5重量部の比率で混合したものとメチルセルソルブ100重量部に溶かした。このワニスを樹脂固形分で100g/m²になるように100g/m²のガラスクロスを浸けて含浸させた後、170℃の熱風加熱機で3分間加熱してプリプレグを得た。このプリプレグを2枚重ね合わせ、さらにその上下に厚さ18μmの銅箔を重ね合わせ、温度165℃、圧力60kg/cm²で90分間加熱加圧成形して、厚さ0.22mmの銅張積層板を作製した。

【0042】以上実施例及び比較例において、銅張積層板については、塗布性、含浸性、成形性、引張り強さ、銅箔引剥し強さ、半田耐熱性、絶縁抵抗及び耐燃性を測定した。その結果を表1及び表2に示す。

【0043】**【表1】**

| 実施例 | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 塗布性 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 |
| 含浸性(ボイド) | 無し | 無し | 無し | 無し |
| 成形性 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 |
| 引張り強さ(MPa) | 60 | 60 | 60 | 55 |
| 銅箔引剥し強さ(KN/m) | 1.6 | 1.7 | 1.6 | 1.5 |
| 半田耐熱性(ふくれ) | 無し | 無し | 無し | 無し |
| 絶縁抵抗(Ω) | 10 ¹⁴ | 10 ¹⁴ | 10 ¹⁴ | 10 ¹⁴ |
| 耐燃性 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 |

【0044】**【表2】**

| 比較例 | 1 | 2 |
|---------------|------------------|------------------|
| 塗布性 | 不均一 | 良好 |
| 含浸性(ボイド) | 無し | 無し |
| 成形性 | 不良 | 良好 |
| 引張り強さ(MPa) | 50 | 60 |
| 銅箔引剥し強さ(KN/m) | 1.2 | 1.5 |
| 半田耐熱性(ふくれ) | 有り | 無し |
| 絶縁抵抗(Ω) | 10 ¹⁴ | 10 ¹⁴ |
| 耐燃性 | V-0 | V-0 |

1. 塗布性：塗布時、外観上均一に塗布できているか否か確認した。
2. 含浸性：積層板の断面を顕微鏡にて観察し、ガラス繊維間のボイドの有無を確認した。
3. 成形性：銅張積層板の銅箔をエッチングして、目視により硬化剤等の析出の有無を観察し、樹脂組成物の分散性の評価をした。
4. 引張り強さ：銅張積層板の銅箔をエッチングして、 $10 \times 100 \text{ mm}$ に切断後テンションにて引張り強度を測定した。
5. 銅箔引剥し強さ：JIS C 6481により測定した。
6. 半田耐熱性： $50 \times 50 \text{ mm}$ の積層板を、 260°C の半田浴に3分間フロートさせ、ふくれの有無を測定した。
7. 絶縁抵抗：JIS C 6481により測定した。
8. 耐燃性：UL-94規格に従い垂直法により評価した。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4F070 AA46 AB01 AB10 AC20 AC55
AD06 AE07 AE08 DA46 DA47
4F072 AA04 AA07 AD23 AD33 AD53
AE01 AE07 AF06 AF19 AG03
AH05 AK05 AL13
4J002 CC04X CC05X CC07X CD02W
CD03W CD05W CD06W CD08W
CD13W CE00X DH057 EN036
EN076 EN126 ER026 EW047
EW157 FB097 FB137 FB167
FB267 FD010 FD136 FD137
FD14X FD146 CF00 GQ00
HA09
4J036 AA01 CC02 DA01 FA04 FA12
JA08 JA11 KA05

【0046】なお、製造コストについては、実施例の方法は溶剤を使用しないので、得られた積層板は比較例2で得られたものに比べ $30\sim40\%$ 程度低コスト化することができた。

【0047】

【発明の効果】本発明のプリプレグ及び積層板は、有機溶剤を使用せず、エポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤、及びカップリング剤で表面処理した被覆型リン化合物を含有する粉末状エポキシ樹脂組成物を使用して得られるで、省資源、省エネルギー及び大気汚染の低減化が図られ、省資源化及び省エネルギー化することにより、低コスト化の点でも優れている。また、ハロゲン系難燃剤を使用することなしに難燃性、電気特性、耐熱性等品質の良好な積層板を安定して得ることができる。さらにはカップリング剤により表面処理した被覆型リン化合物を用いることで、より均一な粉体塗布が可能となり、耐熱性、難燃性、銅箔との密着性等の品質を向上させることができる。